

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-56123

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 D 53/34

識別記号

1 3 6 A  
1 3 0 B  
1 3 4 B

庁内整理番号

6816-4D  
8616-4D  
6816-4D

⑬公開 平成3年(1991)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭発明の名称 ガス中の水銀及びNO<sub>x</sub>の除去方法

⑯特 願 平1-190493

⑰出 願 平1(1989)7月25日

⑱発明者 大 垣 陽 二 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

⑲発明者 吉 井 裕 二 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

⑲発明者 藤 沢 能 成 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

⑲発明者 宮 地 常 晴 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

⑳出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

㉑代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガス中の水銀及びNO<sub>x</sub>の除去方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 次亜塩素酸塩を含有する洗浄液に、水銀及びNO<sub>x</sub>を含有するガスを接触して、この洗浄液に水銀及びNO<sub>x</sub>を吸収除去せしめる工程と、

ついで、上記ガスを塩素と反応可能な還元剤を添加した洗浄液に接触させて、このガス中に含まれる塩素を除去する工程とを具備した、

ガス中の水銀及びNO<sub>x</sub>の除去方法。

(2) 水銀及びNO<sub>x</sub>を吸収除去せしめる工程は、pH2～6に調整された第一の洗浄液に水銀及びNO<sub>x</sub>を含有するガスを接触せしめる工程と、第一の洗浄液と接触した後の上記ガスをpH6～9に調整された第二の洗浄液と接触せしめる工程とを具備している請求項1に記載のガス中の水銀及びNO<sub>x</sub>の除去方法。

(3) 水銀及びNO<sub>x</sub>を吸収除去せしめる工程では、洗浄液と接触した後のガス中に含まれる塩素

の濃度が100～1000mgCl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>となるように、上記洗浄液に添加する次亜塩素酸塩の添加量を制御している請求項1に記載のガス中の水銀及びNO<sub>x</sub>の除去方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガス、とくに都市ごみや産業廃棄物等の焼却炉から発生する排ガス中に含まれる水銀及びNO<sub>x</sub>を除去する方法に関する。

## 〔従来の技術〕

都市ごみや産業廃棄物等の焼却炉から発生する排ガス中には、法規制の対象となっている塩化水素(HCl)、亜硫酸(SO<sub>2</sub>)等の酸性有害ガスが含まれている。このため、通常、排ガスは乾式法、半乾式法、または湿式法によって処理されている。しかしながら、この排ガス中には上記有害ガスと共に、水銀、水銀化合物、及び窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)が含まれており、上記従来の酸性ガス除去方法では、これらを除去することは出来なかった。

一方、水銀およびその化合物を除去する方法として、上記湿式法の洗浄液に次亜塩素酸塩（例えば次亜塩素酸ソーダ）を添加し、さらに苛性ソーダ等のアルカリ剤でpHを6～9に調整することにより、上記排ガス中の水銀を塩化水素や亜硫酸と共に除去する方法が提案されている。しかし、この方法では水銀は確実に除去可能であるが、水銀を除去するために添加する次亜塩素酸塩の添加量では、NO<sub>x</sub>をほとんど除去することができない。NO<sub>x</sub>をある程度まで除去するには、上記のアルカリ湿式洗浄法において、次亜塩素酸塩の添加量をさらに多くすれば良い。しかしこの場合、洗浄処理ガス中に塩素ガス（Cl<sub>2</sub>）が多く含まれ、後工程に影響を及ぼすと共に、煙突から塩素ガスを放出することは環境保全上問題となる。

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するためになされたもので、水銀およびNO<sub>x</sub>を含有する燃焼排ガスを、湿式洗浄法によって、次亜塩素酸を含む洗浄液で処理し、水銀とNO<sub>x</sub>を除去した後、処理ガス中に含まれる塩素を効果的に除

それポンプ22、42、62によって洗浄液が抽出され、塔上部に設置したスプレー手段23、43、63によって塔内に噴霧され、排ガスと接触する。また、夫々の洗浄液はガスを洗浄するうち、塩類濃度が高くなり、吸収効率が低下する。これを防止するために、一定の塩類濃度となるように、時々洗浄液を洗煙廃水貯槽80に抽出すると共に、補給液が供給される。また、各塔から抽出された洗浄液は、洗煙廃水貯槽80で混合され、中和された後、後工程である水処理設備に送られる。なお、これらの液は混合しないで別々に処理しても良い。

第一塔20及び第二塔40から抽出された洗浄液のpHは検出計24、44で自動計測され、この値に基づいて第一塔及び第二塔の液溜のpHが所定の値となるように、苛性ソーダ供給ポンプ25、45が制御される。

第一塔及び第二塔の洗浄液スプレーラインには貯槽90からポンプ91により次亜塩素酸塩（例えばNaClO）が供給される。一方、第三塔の洗浄液スプレーラインには、貯槽100からポンプ101

去する、排ガス中の水銀とNO<sub>x</sub>の除去方法を提供するものである。

#### 〔課題を解決する手段〕

本発明は、次亜塩素酸塩を含有する洗浄液に、水銀及びNO<sub>x</sub>を含有するガスを接触して、この洗浄液に水銀及びNO<sub>x</sub>を吸収除去せしめる工程と、ついで、上記ガスを塩素と反応可能な還元剤を添加した洗浄液に接触させて、このガスに含まれる塩素を除去する工程とを具備したガス中の水銀及びNO<sub>x</sub>の除去方法である。

#### 〔実施例〕

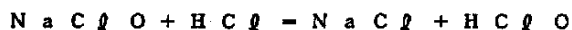
##### 実施例I

第1図は、本発明方法を実施するための3塔の湿式ガス洗浄塔20、40、60を組合わせた除去装置を示す。各塔の構造は、特に限定されるものではないが、気液接触効率の良い、スプレー塔、若しくは充填塔構造をなすスプレー塔が望ましい。排ガスと洗浄液との接触は向流もしくは並流のいずれでもよいが、向流による方が効率が良い。各塔の下部には、液溜21、41、61が設けてあり、それ

により塩素と反応する還元剤（例えば、亜硫酸ソーダNa<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>）が供給される。

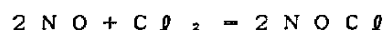
第二塔及び第三塔スプレー手段43、63の上部にはデミスター45、66が設置されており、ガスに伴って飛散するミストを除去している。

本発明では、燃焼排ガスを電気集塵機10でダスト除去した後、上記湿式ガス洗浄塔の第一塔20頂部に導く。この燃焼排ガスは、300℃程度であり、この中には塩化水素（HCl）や硫酸化物（SO<sub>x</sub>）と共に、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）や水銀（Hg）が含まれている。第一塔20に導入された上記排ガスは、スプレー手段23から噴霧されたNaClOを含む洗浄液により冷却される。このとき、洗浄液中のNaClOの一部は、上記ガスに同伴するHClによって、酸分解を受け、塩素ガスを発生する。この反応は次のように進行する。



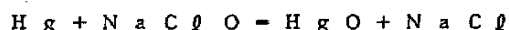
この反応は、pHが7以下で急激に進行する。上記酸分解によって生成したCl<sub>2</sub>は、排ガス中の

$\text{NO}_x$  と次のように反応し、洗浄液中に吸収されると考えられる。



第2図は、縦軸に $\text{NO}_x$ 除去率、横軸に洗浄液 $\text{pH}$ 値をとり、 $\text{NaClO}$ を同量添加し、更に $\text{NaOH}$ で $\text{pH}$ 調節した時の、洗浄液の $\text{pH}$ と $\text{NO}_x$ 除去率との関係を示す。この図は、60%以上の $\text{NO}_x$ 除去率を達成するために、洗浄液の $\text{pH}$ を約6以下とする必要があることを示している。従って、第一塔での洗浄液の $\text{pH}$ は2~6となるように制御して $\text{NO}_x$ の酸化をおこない、洗浄液中に吸収させることが望ましい。

一方、排ガス中の水銀の形態は、その大部分が水溶性の第二水銀( $\text{Hg}^{++}$ )であるが、一部不溶性の金属水銀( $\text{Hg}^0$ )が含まれており、加えられた $\text{NaClO}$ によって、第二水銀に酸化された洗浄液中に吸収される。



揮散し、排ガス中に戻り、水銀除去率が低下するためである。生成した $\text{Cl}_2$ ガスは、第一塔20と第二塔40だけでは消費されず、第三塔60に導入される。この $\text{Cl}_2$ ガスを後工程に導入することは、装置材質上好ましくない。従って、第三塔60において $\text{Cl}_2$ と反応する還元剤( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 等)を添加し、残存する $\text{Cl}_2$ を除去することが必要である。この還元剤の添加量は、第三塔60に導入される処理ガス中に含まれる $\text{Cl}_2$ に対して等量以上あればよい。又、洗浄液のORP(酸化還元電位)を測定し、100~-200mvとなるように、還元剤の添加量を制御してもよい。

第1図に示す装置を使用して、本発明方法を実施した。すなわち、ごみ焼却工場の電気集塵機出口の煙道より、燃焼排ガスを分岐し、三塔で構成された洗浄装置に導いた。 $\text{NaClO}$ の供給は、第一塔20のみとし、 $\text{NaOH}$ によって、第一塔20及び第二塔40の洗浄液の $\text{pH}$ をそれぞれ4.0、7.5となるように制御した。さらに第三塔60には、還元剤として $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 水溶液を加えた。

第3図は、洗浄液の $\text{pH}$ と水銀除去率との関係を示す。この図は、高効率で水銀除去するためには、洗浄液の $\text{pH}$ は、約6~9とする必要があることを示している。従って、水銀除去に関して、第一塔20である程度の水銀を洗浄液中に吸収除去した後、第二塔40における洗浄液の $\text{pH}$ を約6~9に制御して、水銀の吸収除去をおこなうことが望ましい。

第二塔40において、 $\text{NaClO}$ を供給することは、水銀および $\text{NO}_x$ に対して、除去率を向上させる効果がある。しかし、排ガスの燃焼状態や、水銀と $\text{NO}_x$ の濃度によっては、第一塔20で供給した $\text{NaClO}$ だけで十分な場合があり、必ずしも第二塔40に $\text{NaClO}$ を供給する必要はない。また、第二塔出口には、デミスター46を設置し、排ガスに同伴するミストを除去することが、水銀除去率を高める上で非常に重要である。何故なら、後述するように、第三塔において洗浄液は還元性雰囲気であり、第二塔40から排出されたミスト中に含まれる水銀が還元され、金属水銀となって再

第4図は第一塔20での $\text{NaClO}$ の添加量を変化させたときの、第二塔40での処理ガス中の塩素濃度と第三塔60での処理ガスの原ガスに対する水銀及び $\text{NO}_x$ の除去率を示す。この図から、水銀除去に関しては、第二塔処理ガス中の $\text{Cl}_2$ 濃度を20mg/Nm<sup>3</sup>以上とすることにより、約90%以上の水銀除去ができた。一方、 $\text{NO}_x$ に対しては、400mg/Nm<sup>3</sup>とすることにより、80%以上の $\text{NO}_x$ を除去できた。

また、第二塔処理ガス中の $\text{Cl}_2$ に対する、供給した $\text{Na}_2\text{SO}_3$ のモル比と第三塔処理ガス中の $\text{Cl}_2$ を第5図に示す。その結果、モル比が1.0以上で、第三塔の処理ガス中の $\text{Cl}_2$ 濃度が20mg/Nm<sup>3</sup>以下となった。この図から、等モル以上の添加が好適であることがわかる。

以上の結果から、上記実施例では、燃焼排ガス中の水銀及び $\text{NO}_x$ が高効率で除去できると共に、洗浄塔より排出する塩素濃度を著しく低減できることがわかる。

実施例 II

上記実施例では、三塔構造の水銀及び $\text{NO}_x$ 除去装置について述べたが、本発明方法は、構造の異なる他の装置を用いても実施できる。例えば、第6図は一塔200からなる除去装置を示す。この装置は、塔の下部に液溜201を、またこの液溜201に連通した貯槽202が設けてあり、洗浄液が抽出され、塔下段又は塔中段に設置したスプレー手段203、204によって塔下部または塔内の洗浄部205上に噴霧され、排ガスと接触する。抽出された洗浄液のpHは検出計206、207で自動計測され、この検出値に基づいて貯槽202又は液溜201のpHが所定の値となるように、 $\text{HCl}$ 供給ポンプ208又は209苛性ソーダ供給ポンプ209が制御される。各洗浄液スプレーラインには次亜塩素酸塩（例えば $\text{NaClO}$ ）が供給される。一方、貯槽210、冷却塔211、及び塔上段のスプレー手段212、及びその下部にある集液部213を備えた洗浄液スプレーラインには、塩素と反応する還元剤（例えば、亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）が供給される。上記

還元剤を添加し、残存する $\text{Cl}_2$ を除去する。

実施例 III

第7図は、二塔300、301からなる除去装置を示す。この装置は各塔の下部に液溜302、303が設けてあり、洗浄液が抽出され、各塔内部に設置したスプレー手段304、305によって各塔内の洗浄部306、307上に噴霧され、排ガスと接触する。抽出された洗浄液のpHは夫々検出計308、309で自動計測され、この値に基づいて液溜のpHが所定の値となるように、苛性ソーダ供給ポンプ310、311が制御される。各洗浄液スプレーラインには次亜塩素酸塩（例えば $\text{NaClO}$ ）が供給される。一方、貯槽312、塔上段のスプレー手段313、及びその下部にある集液部314を備えた洗浄液スプレーラインには、塩素と反応する還元剤（例えば、亜硫酸ソーダ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）が供給される。上記スプレー手段305、313の上部にはデミスター315、316が設置されており、ガスに伴って飛散するミストを除去している。

この装置を用いて本発明方法を実施するには、

スプレー手段204、212の上部にはデミスター214、215が設置されており、ガスに伴って飛散するミストを除去している。

この装置を用いて本発明方法を実施するには、燃焼排ガスを予冷部216から導入し、 $\text{NaClO}$ を含む洗浄液で冷却する。この時、洗浄液中の $\text{NaClO}$ の一部は、上記ガスに同伴する $\text{HCl}$ によって、酸分解を受け、塩素ガスを発生する。上記酸分解によって生成した $\text{Cl}_2$ は、排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応し、洗浄液中に吸収される。一方、排ガス中の水銀の形態は、その大部分が水溶性の第二水銀（ $\text{Hg}^{++}$ ）であるが、一部不溶性の金属水銀（ $\text{Hg}^0$ ）が含まれており、加えられた $\text{NaClO}$ によって、第二水銀に酸化された洗浄液中に吸収される。この処理後の排ガスは、塔中段に上昇し、ここでも同様にスプレー手段204から噴霧された洗浄液により、 $\text{NO}_x$ と水銀が吸収除去される。これらの処理で生成した $\text{Cl}_2$ ガスは、塔下段と塔中段だけでは消費されず、塔上段に導入される。塔上段において、 $\text{Cl}_2$ と反応す

燃焼排ガスを第一の塔300の頂部から導入し、 $\text{NaClO}$ を含む洗浄液で冷却する。この時、洗浄液中の $\text{NaClO}$ の一部は、上記ガスに同伴する $\text{HCl}$ によって、酸分解を受け、塩素ガスを発生する。上記酸分解によって生成した $\text{Cl}_2$ は、排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応し、洗浄液中に吸収される。一方、排ガス中の水銀の形態は、その大部分が水溶性の第二水銀（ $\text{Hg}^{++}$ ）であるが、一部不溶性の金属水銀（ $\text{Hg}^0$ ）が含まれており、加えられた $\text{NaClO}$ によって、第二水銀に酸化された洗浄液中に吸収される。さらに第一の塔300で処理された燃焼排ガス中の $\text{NO}_x$ 及び水銀を第二の塔301の下段に導入し、ここで上記と同様に $\text{NO}_x$ 及び水銀の吸収処理をおこなう。これらの処理で生成した $\text{Cl}_2$ ガスは、第一の塔300及び第二の塔301の下段だけでは消費されず、第二の塔301の上段に導入される。塔上段において、 $\text{Cl}_2$ と反応する還元剤を添加し、残存する $\text{Cl}_2$ を除去する。

## 実施例 IV

第8図は、二塔400、401からなる除去装置を示す。この装置は第一の塔400の下部に液溜402が設けてあり、この液溜402に連通して貯槽403が設けてあり、洗浄液が拔出され、塔下部及び塔上部に設置したスプレー手段404、405によって塔内に噴霧され、排ガスと接触する。貯槽403及び液溜402から拔出された洗浄液のpHは、pH検出計406、407により自動計測され、この値に基づいて貯槽403又は液溜402のpHが所定の値となるように、HCl供給ポンプ408又は苛性ソーダ供給ポンプ409が制御される。各洗浄液スプレーラインには貯槽410から次亜塩素酸塩（たとえば、NaClO）が供給される。一方、第二の塔401は、下部に液溜411を設け、洗浄液が拔出され、スプレー手段412によって塔内に噴霧され、排ガスと接触する。この洗浄液スプレーラインには、塩素と反応する還元剤（例えば、亜硫酸ソーダ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）が供給される。上記スプレー手段405、412の上部にはデミスター413、414が設置さ

れ、塔内の洗浄液のpH値の制御、還元剤の添加量の制御についてとくに記載しなかったが、第1図の装置を用いた本発明方法の実施について説明したのと同様の制御を行う。

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、燃焼排ガスなどのガス中に含まれる $\text{NO}_x$ 及び水銀を確実に除去すると共に、処理ガスに含まれる塩素を吸収して大気中に放出することを阻止し、環境汚染を防止することができる顕著な効果を発揮する。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法を実施する装置の一例を示す線図、第2図は洗浄液のpHと $\text{NO}_x$ 除去率との関係を示す図、第3図は洗浄液のpHと水銀除去率との関係を示す図、第4図は第一塔でのNaClOの添加量を変化させたときの、第二塔での処理ガス中の塩素濃度と第三塔処理ガスの原ガスに対する水銀及び $\text{NO}_x$ の除去率を示す図、第5図は第二塔処理ガス中の $\text{Cl}_2$ に対する、供給した $\text{Na}_2\text{SO}_3$ のモル比と第三塔処理ガス中のC

れており、ガスに伴って飛散するミストを除去している。この装置を用いて本発明方法を実施するには、燃焼排ガスを第一の塔下部から導入し、NaClOを含む洗浄液で冷却する。この時、洗浄液中のNaClOの一部は、上記ガスに同伴するHClによって、酸分解を受け、塩素ガスを発生する。上記酸分解によって生成した $\text{Cl}_2$ は、排ガス中の $\text{NO}_x$ と反応し、洗浄液中に吸収される。一方、排ガス中の水銀の形態は、その大部分が水溶性の第二水銀（ $\text{Hg}^{++}$ ）であるが、一部不溶性の金属水銀（ $\text{Hg}^0$ ）が含まれており、加えられたNaClOによって、第二水銀に酸化された洗浄液中に吸収される。さらに第一の塔下部で処理された燃焼排ガス中の $\text{NO}_x$ 及び水銀を第一の塔の上段で吸収処理する。これらの処理で生成した $\text{Cl}_2$ ガスは、第一の塔だけでは消費されず、第二の塔に導入される。第二の塔において、 $\text{Cl}_2$ と反応する還元剤を添加し、残存する $\text{Cl}_2$ を除去する。なお上記第6図乃至第8図を用いた本発明方法の実施の説明では、各液溜、貯

$\text{Cl}_2$ を示す図、第6図乃至第8図は夫々本発明方法を実施する装置の他の例を示す線図である。

10…電気集塵機、20…第一塔、21…液溜、22…ポンプ、23…スプレー手段、24…検出計、25…苛性ソーダ供給ポンプ、40…第二塔、41…液溜、42…ポンプ、43…スプレー手段、44…検出計、45…苛性ソーダ供給ポンプ、46…デミスター、60…第三塔、61…液溜、62…ポンプ、63…スプレー手段、66…デミスター、80…洗煙廃水貯槽、90…貯槽、91…ポンプ、100…貯槽、101…ポンプ、200…塔、201…液溜、202…貯槽、203、204…スプレー手段、205…洗浄部、206、207…検出計、208…塩酸供給ポンプ、209…苛性ソーダ供給ポンプ、210…貯槽、211…冷却塔、212…スプレー手段、213…集液部、214、215…デミスター、216…予冷部、300…第一の塔、301…第二の塔、302、303…液溜、304、305…スプレー手段、306、307…洗浄部、308、309…検出計、310、311…苛性ソーダ供給ポンプ、312…貯槽、313…スプレー手段、314…

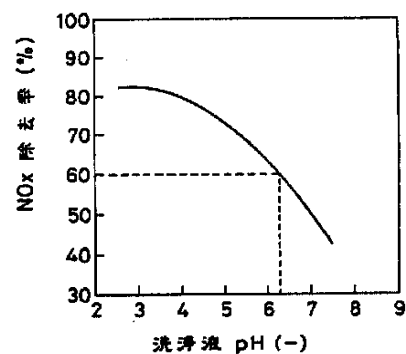
集液部、315、316…デミスター、

400 … 第一の塔、401 … 第二の塔、402 … 液溜、

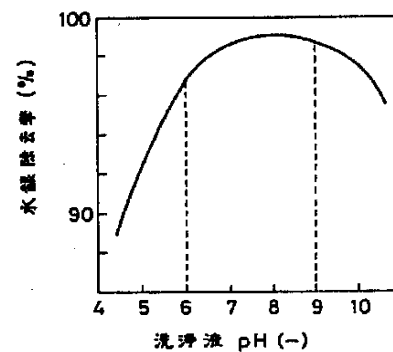
403 … 貯槽、404、405…スプレー手段、406、407

…検出計、408 … 塩酸供給ポンプ、409 … 苛性ソーダ供給ポンプ、411 … 液溜、412 … スプレー手段、413、414…デミスター、

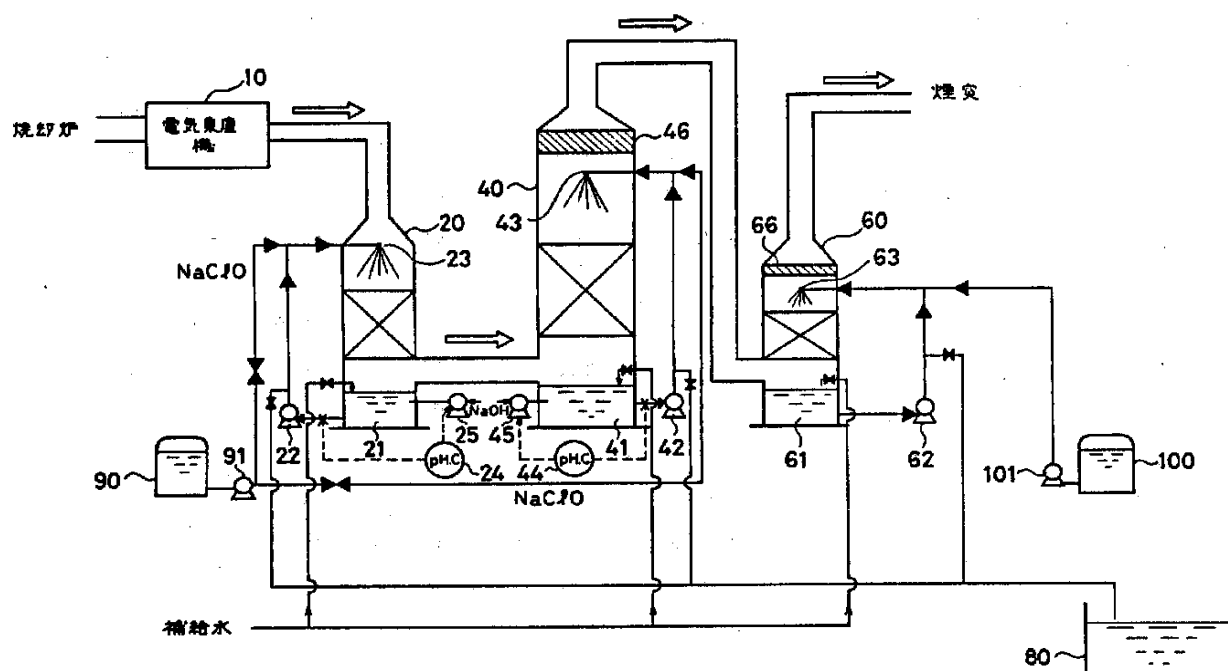
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



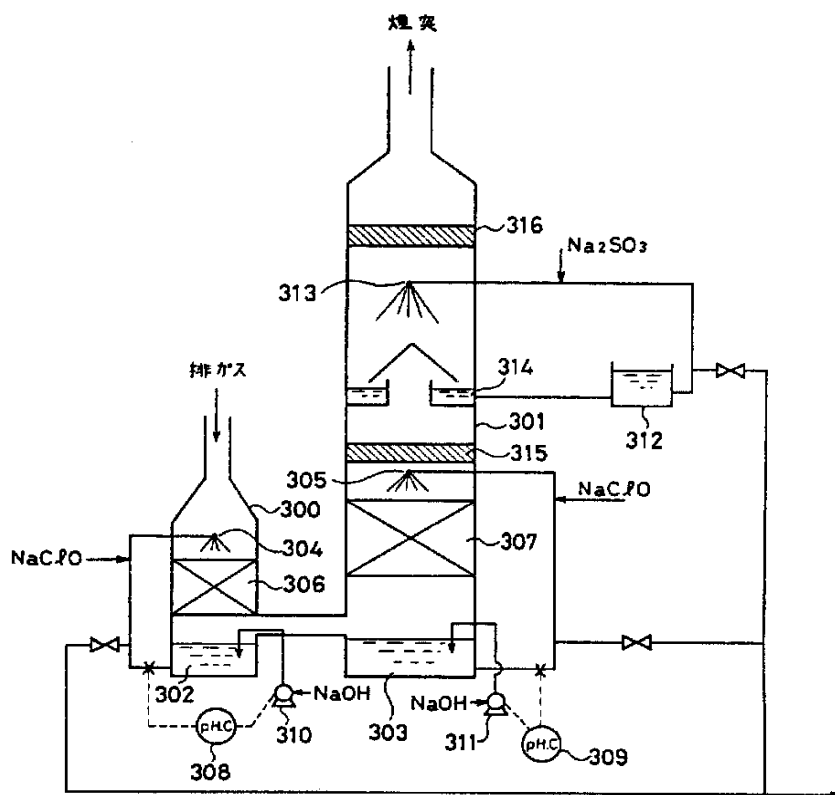
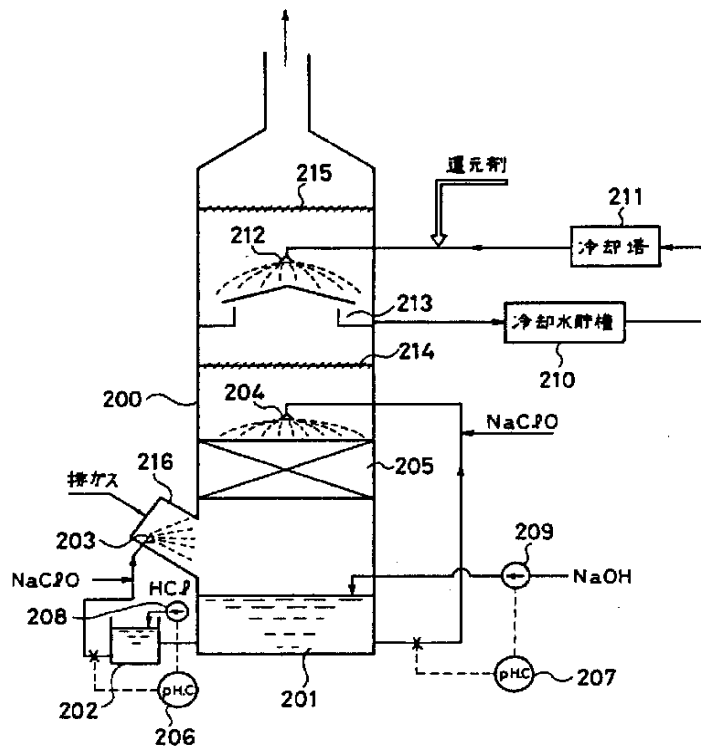
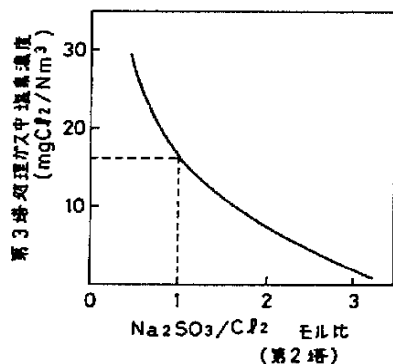
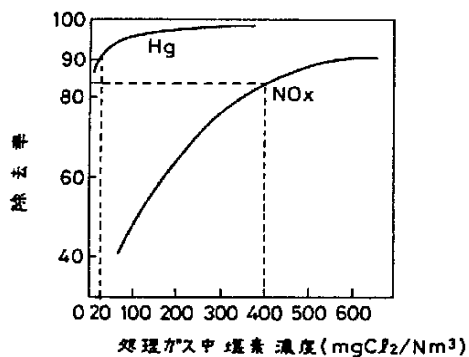
第 2 図

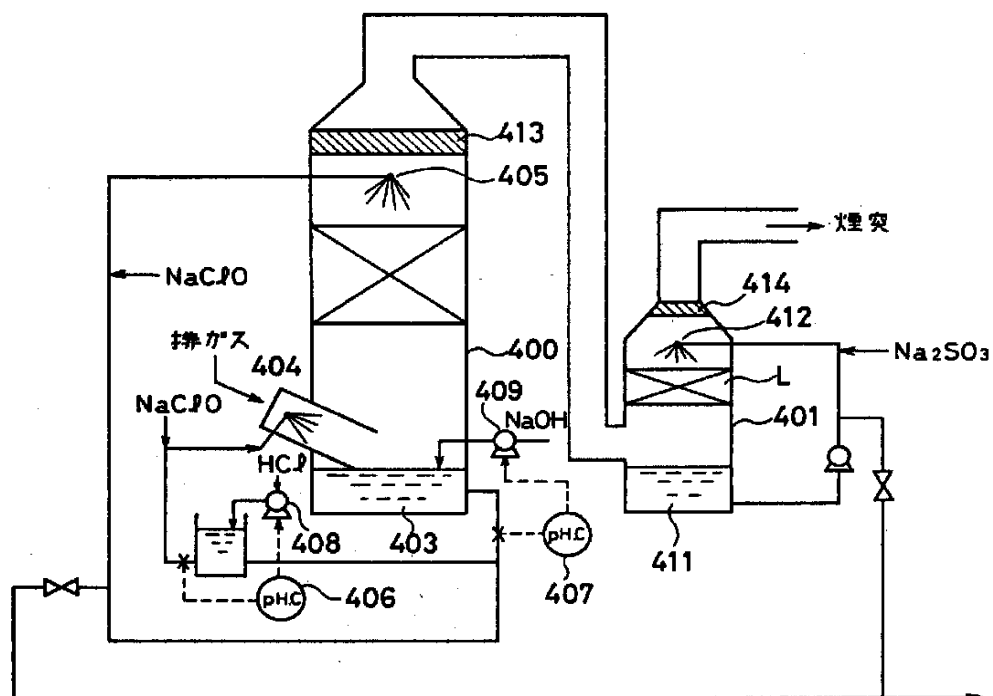


第 3 図



第 1 図





第 8 図